



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 40 04 687 A 1



⑯ Int. Cl. 5:  
**B 01 D 19/04**

C 11 D 3/37  
// C02F 1/00, B01D  
17/05, D06P 1/52,  
B01J 2/02, C08J 3/20,  
3/12 (C08L 83/04,  
1:26) C08K 5/01, 3/34,  
3/30, 3/26

DE 40 04 687 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 40 04 687.7  
⑯ Anmeldetag: 15. 2. 90  
⑯ Offenlegungstag: 22. 8. 91

⑯ Anmelder:  
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑯ Erfinder:  
Seiter, Wolfgang, Dr., 4040 Neuss, DE; Reuter,  
Herbert, Dr., 4006 Erkrath, DE; Schmadel, Edmund,  
Dr., 5063 Leichlingen, DE

⑯ Verfahren zur Herstellung eines schüttfähigen, phosphatfreien Entschäumerpräparates

⑯ Das Verfahren führt zu schüttfähigen Entschäumergranulaten, die (a) 7,5 bis 15 Gew.-% eines wasserunlöslichen Entschäumers aus der Klasse der Organopolysiloxane mit einem Gehalt an feinteiliger Kieselsäure sowie dessen Gemische mit Paraffinöl und/oder Paraffinwachs, (b) 0,2 bis 3 Gew.-% eines Gemisches aus Natrium-Carboxymethylcellulose und Methylcellulose im Gewichtsverhältnis 80 : 20 bis 40 : 60, (c) 70 bis 90 Gew.-% eines phosphatfreien Trägersalzgemisches, bestehend aus Natriumsilikat, Natriumcarbonat und Natriumsulfat, sowie (d) Rest Wasser enthalten. Die Granulierung erfolgt in der Weise, daß man eine 2 bis 8 Gew.-% des Celluloseethergemisches (b) enthaltende wässrige Lösung bei einer Temperatur von 15 bis 60°C so lange quellen läßt, bis die Viskosität der Lösung mindestens 75% der Viskosität beträgt, die bei vollständiger Quellung der Celluloseether-Lösung gemessen wird, in dieser Lösung den Entschäumer (a) dispergiert und nach Zusatz der Trägersalze und gegebenenfalls Wasser die homogenisierte Dispersion sprühtrocknet.

DE 40 04 687 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines körnigen Entschäumerpräparates, enthaltend einen Entschäumerwirkstoff, ein festes, phosphatfreies Trägermaterial und ein Celluloseether-Gemisch.

Gegenstand der DE 23 38 468-A1 ist ein Waschmittel mit einem Gehalt an einem Silikonentschäumer, der gegen Wechselwirkungen mit den Waschmittelbestandteilen geschützt ist. Zu seiner Herstellung werden wäßrige Schmelzen, die den Silikonentschäumer sowie eine Trägersubstanz, z. B. Polyglykol, enthalten, zunächst sprühgetrocknet und die erhaltenen Partikel in einem fluidisierten Bett eines festen, wasserlöslichen Hüllmaterials überführt und mit einem Überzug versehen. Als Überzugsmaterial können übliche in Waschmitteln verwendete Salze, insbesondere Tripolyphosphat oder Carboxymethylcellulose verwendet werden. Ein solches mehrstufiges Herstellungsverfahren ist vergleichsweise technisch aufwendig. Außerdem stört der Phosphatgehalt.

Die DE 31 28 631-A1 beschreibt die Herstellung von schaumgedämpften Waschmitteln mit einem Gehalt an Silikonentschäumern, die mikroverkapselt sind. Dabei wird das Silikon in einer wäßrigen Lösung eines filmbildenden Polymeren dispergiert und die Dispersion — getrennt von den übrigen in Wasser gelösten bzw. dispergierten Waschmittelbestandteilen — über eine besondere Leitung der Sprührocknungsanlage zugeführt. Die Vereinigung der beiden Teilströme erfolgt im Bereich der Sprühdüse. Als filmbildende Polymere kommen z. B. Celluloseether, Stärkeether oder synthetische wasserlösliche Polymere sowie deren Gemische in Frage. Die Bildung der Mikrokapseln erfolgt spontan in der Sprühdüse oder durch vorheriges Ausfällen durch Zugabe von Elektrolytsalzen zur Silikondispersion. Das beschriebene Verfahren ist zwangsläufig an die Herstellung sprühgetrockneter Waschmittel gebunden. Eine Übertragung auf anderweitig, z. B. durch Granulierung hergestellte Wasch- und Reinigungsmittel oder auch auf andere Einsatzgebiete, ist bei dieser Arbeitsweise nicht möglich.

Die EP 97 867-A2 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung mikroverkapselter Entschäumeröle durch Mischen einer Silikonemulsion mit einer wäßrigen Lösung von Carboxymethylcellulose und Ausfällen der Mikrokapseln durch Zusatz von Elektrolyten, insbesondere mehrwertiger Salze oder organischer Lösungsmittel. Es hat sich gezeigt, daß die Herstellung der Silikondispersion die Anwesenheit von emulgierend wirkenden, nichtionischen Tensiden erfordert. Dieser Zusatz führt jedoch zu einem deutlichen Rückgang an Entschäumerwirkung. Außerdem bereitet es erhebliche Schwierigkeiten, die für eine ausreichende Schaumdämpfung erforderlichen geringen Mengen an Silikon-Mikrokapseln in einer vergleichsweise großen Waschpulvermenge homogen zu verteilen. Zusätzlich wird der kontinuierliche Mischprozeß durch eine elektrostatische Aufladung der Partikel in den Transport- und Dosierungsvorrichtungen erschwert.

DE-A-34 36 194-A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines schüttfähigen Entschäumergranulats durch Sprührocknen einer wäßrigen, filmbildende Polymere enthaltenden Entschäumerdispersion. Zwecks Herstellung eines Granulats der Zusammensetzung

- a) 1 bis 10 Gew.-% wasserunlöslicher Entschäumer,
- b) 0,2 bis 2 Gew.-% eines Gemisches aus Natriumcarboxymethylcellulose und Methylcellulose im

Gewichtsverhältnis 80 : 20 bis 40 : 60,  
c) 70 bis 90 Gew.-% an anorganischen, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Trägersalzen,  
d) Rest Wasser

läßt man eine 0,5 bis 8 Gew.-% des Celluloseethergemisches (b) enthaltende wäßrige Lösung bei einer Temperatur von 15 bis 60°C so lange quellen, bis die Viskosität der Lösung mindestens 75% der Viskosität beträgt, die bei vollständiger Quellung der Celluloseether-Lösung gemessen wird, worauf man in dieser Lösung den Entschäumer (a) dispergiert und nach Zusatz der Trägersalze und gegebenenfalls Wasser die homogenisierte Dispersion sprühgetrocknet. Als Entschäumer werden Organopolysiloxane, Paraffine sowie Gemische aus Organopolysiloxanen und Paraffinen eingesetzt. Der Entschäumergehalt beträgt 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-%. Das Trägersalz besteht vorzugsweise aus einem Gemisch von Natriumsilikat, Natriumtripolyphosphat und Natriumsulfat. Das im Beispiel beschriebene Mittel enthält (neben anderen Inhaltsstoffen) 5,5 Gew.-% eines Silikonentschäumers und 31,5 Gew.-% Natriumtripolyphosphat.

Es hat sich nun gezeigt, daß die in DE-A 34 36 194-A1 beschriebenen Mittel hinsichtlich ihrer Entschäumerwirkung und Umweltverträglichkeit erheblich verbessert werden können, wenn man nach der Lehre der nachfolgend geschilderten Erfindung arbeitet.

So bestand zunächst die Aufgabe das Tripolyphosphat im Trägersalz durch P-freie Salze zu ersetzen. Dabei zeigte es sich jedoch, daß ein Ersatz durch Natriumsulfat und/oder Natriumsilikat sich insbesondere dann nachteilig auswirkt, wenn höhere Anteile, beispielsweise 8 Gew.-% und mehr, an Organopolysiloxan-Entschäumern eingearbeitet werden sollen. Andererseits hat sich gezeigt, daß mit wachsendem Anteil an Polysiloxan-Entschäumern im Granulat deren Wirkung bei der späteren Anwendung überproportional ansteigt. Die erforderlichen Mengen an Polysiloxanen können daher ohne Einbuße an Entschäumerwirkung deutlich reduziert werden, wenn man Granulate mit relativ hohem Anteil an adsorbierten Polysiloxan-Entschäumern verwendet. Dem steht jedoch entgegen, daß bei Verwendung der in DE 34 36 194 beschriebenen einzelnen Salze bzw. Salzgemische bei Abwesenheit von Phosphaten die Rieselfähigkeit der Granulate ungenügend wird, wenn der Gehalt an Polysiloxan-Entschäumer mehr als 7,5 Gew.-%, insbesondere mehr als 10 Gew.-% beträgt. In diesem Bereich neigen die Granulate zum Kleben und zum Ausschwitzen des Polysiloxans.

Die nachfolgend beschriebene Erfindung vermeidet diese Nachteile und ermöglicht die Herstellung gut riefähiger, lagerstabilier Entschäumergranulate mit hohem Wirkstoffgehalt und verbesserter Entschäumerwirkung bezogen auf die Menge des beim Gebrauch eingesetzten Entschäumers.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines schüttfähigen Entschäumergranulats, enthaltend

- a) einen wasserunlöslichen Entschäumer aus der Klasse der Organopolysiloxane mit einem Gehalt an feinteiliger Kieselsäure sowie dessen Gemische mit Paraffinöl und/oder Paraffinwachs,
- b) 0,2 bis 3 Gew.-% eines Gemisches aus Natriumcarboxymethylcellulose und Methylcellulose im Gewichtsverhältnis 80 : 20 bis 40 : 60,
- c) 70 bis 90 Gew.-% an anorganischen, in Wasser

löslichen oder dispergierbaren Trägersalzen,  
d) Rest Wasser

eine 2 bis 8 Gew.-% des Celluloseethergemisches (b) enthaltende wäßrige Lösung bei einer Temperatur von 15 bis 60°C so lange quellen läßt, bis die Viskosität der Lösung mindestens 75% der Viskosität beträgt, die bei vollständiger Quellung der Celluloseether-Lösung gemessen wird, in dieser Lösung den Entschäumer (a) dispergiert und nach Zusatz der Trägersalze und gegebenenfalls Wasser die homogenisierte Dispersion sprüh-trocknet, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente (a) 7,5 bis 15 Gew.-% beträgt und die Komponente (c) phosphatfrei ist und aus einem Gemisch von Natriumsilikat, Natriumcarbonat und Natriumsulfat besteht.

Als Entschäumer (Komponente a) kommen übliche Organopolysiloxane mit einem Gehalt an feinteiliger Kieselsäure, die auch silaniert sein kann, in Frage. Der Gehalt an derartiger, an sich bekannter Entschäumer an Kieselsäure bzw. silanierter Kieselsäure beträgt üblicherweise 0,5 bis 10 Gew.-%, meist 1 bis 6 Gew.-%. Geeignet sind ferner Gemische derartiger Entschäumer mit Paraffinen, wie Paraffinöle, Weich- und Hartparaffine und mikrokristalline Paraffinwachse. Diese können ebenfalls silanierte Kieselsäure enthalten.

Besonders bevorzugte Entschäumer sind kieselsäurehaltige Dimethylpolysiloxane sowie deren Gemische mit Paraffinwachsen einschließlich Mikroparaffinwachsen. In derartigen Gemischen beträgt der Anteil der kieselsäurehaltigen Polydimethylsiloxane vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, insbesondere mindestens 50 Gew.-%. Der Anteil des Entschäumers beträgt 7,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 14 Gew.-% und insbesondere 10,1 bis 13 Gew.-%, bezogen auf das Granulat.

Die Komponente (b) besteht aus einem Gemisch von Carboxymethylcellulose-Natriumsalz und Methylcellulose im Gewichtsverhältnis 80 : 20 bis 50 : 50, vorzugsweise 75 : 25 bis 60 : 40 und insbesondere 73 : 27 bis 68 : 32. Diese Mischungsverhältnisse haben sich als für die Stabilität der wäßrigen, zur Sprüh-trocknung bestimmten Entschäumerdispersion als besonders günstig erwiesen. Die Carboxymethylcellulose weist üblicherweise einen Substitutionsgrad von 0,5 bis 0,8 Carboxymethylgruppen pro Anhydroglucosid-Einheit, die Methylcellulose einen Substitutionsgrad von 1,2 bis 2 Methylgruppen pro Anhydroglucosid-Einheit auf.

Das Celluloseethergemisch wird in Wasser vorgequollen, bevor die Zugabe des Entschäumers erfolgt. Die vollständige Quellung der wäßrigen Celluloseether-Lösung nimmt bei 20°C etwa 20 bis 24 Stunden, bei 40°C etwa 2 bis 4 Stunden in Anspruch. Die Quellung soll vor Zugabe des Entschäumers soweit fortgeschritten sein, daß dieser Endzustand, erkennbar an einem Viskositätsmaximum, mindestens zu 75%, insbesondere mindestens zu 90%, erreicht ist. Bei einer Lösungstemperatur von 20°C kann die Zugabe des Entschäumers nach 18 bis 24 Stunden, bei einer Lösungstemperatur von 40°C nach 1,5 bis 4 Stunden erfolgen. Eine spätere Zugabe verbessert die Dispersionsstabilität nicht oder nur noch unwesentlich.

Die Konzentrationen der Celluloseetherlösung beträgt zweckmäßigerweise 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 6 Gew.-% und liegt damit im Durchschnitt höher als in DE 34 36 194 vorgeschlagen, was sich insbesondere bei höheren Polysiloxan-Gehalten bewährt.

Das Dispergieren des Entschäumers erfolgt zweckmäßigerweise mit Hilfe wirksamer Rühr- und Mischvor-

richtungen, um Entmischungstendenzen aufgrund der hohen Salzkonzentrationen vorzubeugen. Es hat sich ferner als zweckmäßig erwiesen, die Dispersion auf Temperaturen von 50°C bis 95°C zu erwärmen. Bei einem Einsatz von Paraffinwachsen als Entschäumer soll die Temperatur mindestens 70°C betragen. Das Erwärmen der Dispersion führt zu einer Viskositätsniedrigung und erleichtert die Weiterverarbeitung.

Das Trägermaterial (Komponente c) besteht aus einem Gemisch von Natriumsilikat, Natriumcarbonat und Natriumsulfat. Als gut geeignet haben sich Gemische aus 5 bis 15 Gew.-% an Natriumsilikat der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2$  bis  $1 : 3,5$ , 20 bis 60 Gew.-% an Natriumcarbonat und 25 bis 75 Gew.-% erwiesen. Die angegebenen Gehalte beziehen sich stets auf den Gehalt des Granulates an wasserfreiem Salz. Bevorzugt werden Gemische aus 7,5 bis 13 Gew.-% an Natriumsilikat, 25 bis 45 Gew.-% an Natriumcarbonat und 30 bis 50 Gew.-% Natriumsulfat eingesetzt. Als Natriumsilikat kommt vorzugsweise eines der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2,5$  bis  $1 : 3,3$  in Frage.

Der Gesamtanteil an Trägersalz beträgt 70–90 Gew.-%, vorzugsweise 75–85 Gew.-%.

Die erwärmte, homogenisierte Dispersion weist üblicherweise einen Wassergehalt von 40–50 Gew.-%, vorzugsweise von 45–48 Gew.-% auf. Sie wird unter ständigem Homogenisieren, was beispielsweise durch Umpumpen über eine Ringleitung mit zwischengeschaltetem Homogenisator erfolgen kann, einer üblichen Sprüh-trocknungsanlage zugeführt und mittels Düsen in einen Fallraum versprüht, der von heißen Trocknungsgasen durchströmt wird. Die Temperatur des vorzugsweise im Gegenstrom geführten Trocknungsgases beträgt im Turmeingangsbereich, dem sogenannten Ringkanal, üblicherweise 160 bis 280°C und in der Abluftleitung vor Eintritt in das Staubfilter üblicherweise 70 bis 110°C.

Der Trocknungsgrad wird so eingestellt, daß der Wassergehalt unter Einschluß des Hydratwassers im allgemeinen 3 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3,5 bis 7,5 Gew.-% beträgt.

Das erhaltene Granulat weist ein Schüttgewicht von 650 bis 800 g/l sowie ein Kornspektrum auf, das im Bereich üblicher granulierter oder sprühgetrockneter Waschmittel liegt. Die Schütt- und Rieseleigenschaften des Mittels sind bei dem angegebenen Wassergehalt sehr gut. Das Zumischen zu körnigen Waschmitteln ist problemlos, ein Entmischen beim Transport bzw. der Lagerung der Aufmischungen tritt nicht ein. Die schaumdämpfenden Eigenschaften des Entschäumers bleiben während des Verarbeitungsprozesses wie auch bei einer Lagerung voll erhalten, weshalb man mit sehr geringen Entschäumermengen auskommt. Die Löslichkeit der Verfahrensprodukte in kaltem und warmem Wasser liegt in der Größenordnung üblicher körniger Waschmittelgemische, weshalb es beim Gebrauch der Mittel nicht zu einer Verzögerung der Inhibitorwirkung kommt.

Außer in Wasch- und Reinigungsmitteln lassen sich die Granulate auch für andere Einsatzgebiete verwenden, z. B. zur Entschäumung von Püppen, Abwässern, Ölemulsionen, Färbelösungen sowie in der chemischen Verfahrenstechnik.

### Beispiele

#### Beispiel 1

In den folgenden Beispielen stehen die Abkürzungen Na-CMC und MC für Natrium-Carboxymethylcellulose bzw. Methylcellulose.

Eine wässrige Lösung, enthaltend 4,6 Gew.-% Celluloseether (Gewichtsverhältnis Na-CMC : MC = 70 : 30) wurde 24 Stunden bei 20°C quellen gelassen. Anstelle einer Standzeit von 24 Stunden bei 20°C war auch eine Quellzeit von 2 bzw. 4 Stunden bei 40°C ausreichend. Die Viskosität der gequollenen Lösungen betrug jeweils mehr als 90% der erreichbaren Endviskosität.

In 435 kg dieser Lösung wurden 160 kg eines Polysiloxan-Entschäumers (Polydimethylsiloxan mit mikrofeiner silanierter Kieselsäure) dispergiert. Nach dem Erwärmen auf 60°C wurde die Dispersion mit einer ebenfalls auf 60°C erwärmten Lösung vermischt, enthaltend 574 kg einer 34,9 gewichtsprozentigen Wasserglaslösung (Na<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> = 1 : 3,0), 142 kg Wasser und 814 kg Natriumsulfat (wasserfrei). Anschließend wurden 700 kg Natriumcarbonat (wasserfrei) zugefügt. Durch freiwerdende Lösungs- und Hydratationswärme stieg 15 die Temperatur auf ca. 70°C. Die Dispersion (Wassergehalt 34,2 Gew.-%) wurde unter ständigem Homogenisieren unter einem Druck von 40 bar über Düsen in einen Sprühtrurm zerstäubt und mittels heißer, im Gegenstrom geführter Verbrennungsgase (Temperatur im Ringkanal 250°C, im Turmaustritt 98°C) getrocknet. Die Zusammensetzung des Endproduktes lautet (Gew.-%):

Entschäumer	8,0%	30
Celluloseether	1,0%	
Na-Silikat	10,0%	
Na-Sulfat	40,7%	
Na-Carbonat	35,0%	35
Wasser	5,3%	

Die Korngröße des Sprühproduktes lag zwischen 0,1 und 1,2 mm bei einem Maximum von 0,5 bis 0,7 mm. Das Litergewicht betrug 700 g/l. Das Produkt war sehr gut rieselfähig und nichtstaubend. Nach Zumischen zu einem konventionellen Waschmittel (0,5 Gewichtsteil Produkt auf 99,5 Gewichtsteile Waschmittel) trat bei dem Einsatz in einer Trommelwaschmaschine (Waschmittelkonzentration 7,5 g/l) kein übermäßiges Schäumen auf, während ein Vergleichsprodukt ohne Entschäumerzusatz überschäumte. Ein identisches Schaumverhalten wurde beobachtet, wenn entsprechend den Angaben in Beispiel 2 der DE-A 34 36 194 ein Gemisch aus 99 Gewichtsteilen Waschmittel und 1 Gewichtsteil 40 Entschäumergranulat mit einem dort angegebenen Gehalt von 5,5 Gew.-% eingesetzt wurde. Es ergibt sich daraus eine um den Faktor 1,4 erhöhte Entschäumeraktivität.

#### Beispiel 2

Wie in Beispiel 1 beschrieben wurden in einer gequollenen Lösung, enthaltend 5 Gew.-% eines Gemisches aus 72 Teilen Na-CMC und 28 Teilen MC, ein aus Polydimethylsiloxan und silanierter Kieselsäure bestehender Entschäumer dispergiert. Nach Zusatz von wässriger Na-Silikatlösung (Na<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> = 1 : 3,0, Wassergehalt 65,1 Gew.-%) Natriumsulfat, Natriumcarbonat und Wasser wurde ein Slurry (Temperatur 75°C) folgender 60 Zusammensetzung erhalten (in Gew.-%):

Entschäumer	8,5%
Celluloseether	0,8%
Na-Silikat	7,5%
Na-Sulfat	28,0%
Na-Carbonat	21,3%
Wasser	33,8%

Nach Homogenisierung und Sprühtrocknung (Temperatur des Heizgases am Turmeingang 260°C, am Turmausgang 99°C) wurde ein Granulat mit guter Rieselfähigkeit und einem Schüttgewicht von 720 g/l folgender Zusammensetzung erhalten (in Gew.-%):

Entschäumer	12,0%
Celluloseether	1,1%
Na-Silikat	10,6%
Na-Sulfat	39,5%
Na-Carbonat	30,1%
Wasser	6,7%

Gegenüber dem Vergleichsprodukt gemäß DE-A 34 36 194 war die Entschäumerwirkung, bezogen auf identische Einsatzmengen an Polysiloxan-Entschäumer, um den Faktor 2 größer.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines schüttfähigen Entschäumergranulats, enthaltend
  - a) einen wasserunlöslichen Entschäumer aus der Klasse der Organopolysiloxane mit einem Gehalt an feinteiliger Kieselsäure sowie dessen Gemische mit der Paraffinöl und/oder Paraffinwachs,
  - b) 0,2 bis 3 Gew.-% eines Gemisches aus Natriumcarboxymethylcellulose und Methylcellulose im Gewichtsverhältnis 80 : 20 bis 40 : 60,
  - c) 70 bis 90 Gew.-% an anorganischen, in Wasser löslichen oder dispergierbaren Trägersalzen,
  - d) Rest Wasser
- eine 2 bis 8 Gew.-% des Celluloseethergemisches
- (b) enthaltende wässrige Lösung bei einer Temperatur von 15 bis 60°C so lange quellen läßt, bis die Viskosität der Lösung mindestens 75% der Viskosität beträgt, die bei vollständiger Quellung der Celluloseether-Lösung gemessen wird, in dieser Lösung den Entschäumer (a) dispergiert und nach Zusatz der Trägersalze und gegebenenfalls Waser die homogenisierte Dispersion sprühtrocknet, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Komponente (a) 7,5 bis 15 Gew.-% beträgt und die Komponente (c) phosphatfrei ist und aus einem Gemisch von Natriumsilikat, Natriumcarbonat und Natriumsulfat besteht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (a) Polydimethylsiloxane mit einem Gehalt an feinteiliger, vorzugsweise silanierter Kieselsäure einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die Komponente (a) in Mengen von 10 bis 14, insbesondere 10,1 bis 13 Gew.-%, bezogen auf das Granulat, einsetzt.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (c) ein Salzgemisch verwendet,

enthaltend, jeweils auf das Granulat bezogen, 5 bis 15 Gew.-% an Natriumsilikat der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  wie 1 : 2 bis 1 : 3,5, 20 bis 60 Gew.-% an Natriumcarbonat und 25 bis 75 Gew.-% an Natriumsulfat, berechnet als wasser- 5 freie Salze.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der An- sprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Komponente (c) ein Salzgemisch verwendet, enthaltend, bezogen auf das Granulat, 7,5 bis 13 10 Gew.-% Natriumsilikat der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 2,5$  bis 1 : 3,3, 25 bis 45 Gew.-% Natriumcarbonat und 30 bis 50 Gew.-% Natrium- sulfat, gerechnet als wasserfreie Salze.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der An- sprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man 15 als Komponente (b) Carboxymethylcellulose und Methylcellulose im Gewichtsverhältnis 75 : 25 bis 50 : 50 einsetzt.

7. Verfahren nach Anspruch 1 und 6, dadurch ge- 20 kennzeichnet, daß man die Konzentration der Cel- luloseetherlösung auf 3 bis 6 g/l einstellt.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch ge- kennzeichnet, daß man die Dispersion vor dem 25 Versprühen auf eine Temperatur von 50 bis 95°C erwärmt.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch ge- kennzeichnet, daß man das Granulat durch Heiß- sprühtrocknung auf einen Wassergehalt von 3 bis 10 30 Gew.-%, vorzugsweise 3,5 bis 7,5 Gew.-%, trocknet.

10. Granulat hergestellt nach einem oder mehreren 35 der Ansprüche 1 bis 9.

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —